

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.180.864**

②1 N° d'enregistrement national.  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**73.13755**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt ..... 16 avril 1973, à 16 h 10 mn.  
④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 30-11-1973.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 11 d 3/38; C 11 d 7/42; D 06 I 1/12.
- ⑦1 Déposant : Société dite : THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, résidant aux  
États-Unis d'Amérique.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- ⑤4 Compositions détergentes contenant des enzymes.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
17 avril 1972, n. 244.922 aux noms de Everett Joshus Collier, Edward Francis  
et William Eugene Jordan.*

La présente invention concerne des compositions détergentes contenant des enzymes.

Les enzymes ont été utilisées dans les compositions détergentes principalement en raison de leurs propriétés de détachage.

- 5 On connaît de nombreuses catégories différentes d'enzymes, chacune étant particulièrement apte à enlever des taches de certains types. Par exemple, les enzymes protéolytiques possèdent l'aptitude d'absorber ou de rompre les protéines. De ce fait, les taches protéinées sur des tissus qui sont lavés à l'aide d'une composition détergente
- 10 te contenant des enzymes protéolytiques seront rompues pour prendre une forme plus facile à enlever du tissu. Pareillement, les enzymes amylolytiques possèdent l'aptitude à détruire les taches d'hydrates de carbone de sorte qu'on utilise le plus efficacement une composition détergente contenant des enzymes amylolytiques
- 15 pour laver les tissus tachés d'hydrates de carbone. Il en est de même de nombreux autres types d'enzymes qui sont plus appropriées pour enlever certaines taches.

- Les enzymes peuvent représenter une faible proportion de la composition détergente totale, par exemple de l'ordre de 0,05 à
- 20 5,0%. D'autre part, on peut concevoir des produits détergents contenant jusqu'à 60% d'enzymes. On incorpore dans la composition détergente, pour obtenir une composition de nettoyage, le savon ou des détergents synthétiques et aussi, de façon facultative, des adjuvants, des agents de blanchiment et des agents de moussage ou
- 25 au contraire d'antimoussage. Du fait que des composants détergents différents se comportent le plus efficacement à des pH différents, il était difficile jusqu'à présent d'aboutir aux performances optimales de nettoyage pour chaque composant faisant partie de la composition de nettoyage. Normalement le pH de la solution de lava-
- 30 ge devait être réglé à une valeur unique à laquelle la composition détergente totale se comportait le plus efficacement. Cette façon de procéder exige bien entendu une sorte d'équilibrage entre les performances optimales obtenues avec chacun des composants individuels qui constituent la composition détergente totale. Par exemple,
- 35 la plupart de compositions détergentes granulaires pour gros lavages contiennent des adjuvants organiques et/ou minéraux. Ces adjuvants confèrent à l'eau de lavage une condition allant de la neutralité à l'alcalinité. Comme exemples de tels adjuvants, on indiquera les carbonates de métaux alcalins (par exemple le carbo-
- 40 nate de sodium), les phosphates de métaux alcalins (par exemple le

phosphate trisodique, le pyrophosphate tétrasodique, le tripolyphosphate sodique, etc) et les silicates de métaux alcalins (par exemple le métasilicate de sodium). Ces matières ainsi que les détergents savonneux et/ou synthétiques organiques permettent

5 d'enlever des saletés et des taches variées des étoffes.

Malheureusement, le détergent et l'adjuvant seuls ne réussissent pas toujours à enlever entièrement toutes les taches. En conséquence, on incorpore des enzymes dans la composition en raison de leurs excellentes propriétés de détachage. Toutefois, les

10 performances optimales de toutes les enzymes normalement incorporées ne se développent pas nécessairement au même pH de la solution de lavage que celui qui a été conféré à la solution par l'adjuvant alcalin. Il ne fallait donc jusqu'à présent incorporer dans la composition détergente que les enzymes dont les performances ef-

15 ficaces de détachage se manifestaient au pH de la solution de lavage contenant le détergent. Ce facteur limitait le choix des enzymes qu'on pouvait incorporer dans une composition détergente et il en résultait aussi des limitations des performances de détachage de la composition détergente.

20 En conséquence, les principaux objets de l'invention sont :

- de réaliser une composition détergente contenant des enzymes et capable d'enlever efficacement des taches;
- de réaliser une telle composition qui, quand elle est

25 utilisée dans un cycle de lavage, permet d'obtenir les performances optimales de détachage de l'enzyme;

- de réaliser une composition détergente contenant des enzymes qui, quand elle est utilisée dans un cycle de lavage, confère initialement un caractère alcalin à la solution de lavage qui,

30 après un laps de temps prédéterminé, est réglée au pH le plus favorable pour permettre à l'enzyme d'effectuer le plus efficacement le détachage,

- de réaliser une telle composition détergente qui, quand elle est ajoutée à une solution de lavage, provoque un réglage

35 intérieur du pH de la solution, c'est-à-dire en passant successivement par des valeurs différentes de pH; et

- de réaliser d'autres objectifs qui ressortiront par la suite.

Dans le présent mémoire, toutes les proportions sont en

40 poids sauf stipulation contraire.

En conséquence , l'invention a pour objet une composition détergente contenant des enzymes et capable d'établir successivement des pH différents dans une solution aqueuse, composition qui comprend essentiellement :

5 (a) un détergent choisi parmi les détergents hydrosolubles anioniques, non-ioniques, amphothères, à caractère dipolaire et leurs mélanges,


(b) environ 0,001 à 10% d'une enzyme encapsulée dans une matière normalement solide et soluble ou dispersable dans l'eau, 10 qui permet la libération de l'enzyme dans la solution aqueuse à un moment se situant entre 30 secondes et 4 heures après l'introduction de la composition détergente dans la solution, et

(c) un agent de réglage du pH en une proportion suffisante pour modifier le pH de la solution aqueuse à une valeur à laquelle 15 l'efficacité de l'enzyme est optimale, ledit agent de réglage du pH étant encapsulé dans une matière normalement solide et soluble ou dispersable dans l'eau de manière que ledit agent soit libéré dans la solution tout de suite avant la libération de l'enzyme ou simultanément avec cette dernière.

20 L'invention concerne donc des compositions détergentes contenant des enzymes . Elle a plus particulièrement pour objet des compositions détergentes contenant des enzymes à libération différée.

Les compositions détergentes selon l'invention contiennent 25 des enzymes et des détergents organiques qui sont des détergents hydrosolubles anioniques, non-ioniques, amphotères (ou ampholytiques) et/ou des détergents à caractère dipolaire. D'autres composants détergents peuvent également être incorporés pour des raisons diverses. Par exemple, on peut introduire des adjuvants 30 organiques et/ou minéraux en vue de séquestrer les ions de dureté de l'eau de lavage et permettre ainsi des performances plus efficaces des détergents. Des exemples de tels composés seront donnés plus loin. On peut également incorporer des agents de blanchiment tels que des composés libérant du chlore ou de l'oxygène dans les 35 compositions selon l'invention, ainsi que les composants usuels tels que des parfums, des colorants, etc.

La composition détergente enzymatique selon l'invention peut être sous une forme quelconque , par exemple liquide, pulvérulente, ou granulaire. Les détergents enzymatiques granulaires 40 avec adjuvants, spécialement destinés pour gros lavages sont



d'un intérêt particulier.

Indépendamment de la forme de la composition détergente enzymatique, c'est-à-dire indépendamment du fait que la composition soit liquide ou solide, cette composition établit un certain pH quand on l'introduit dans l'eau de lavage. Ce pH est normalement réglé par l'incorporation dans la composition détergente d'un acide ou d'une base de sorte que le pH sera à la valeur à laquelle le détergent se comporte le plus efficacement. L'invention prévoit l'introduction dans la composition détergente d'une enzyme enrobée et d'un agent de réglage du pH également enrobé. L'enzyme et le régulateur du pH sont enrobés d'une matière destinée à les isoler de la solution de lavage pendant un laps de temps prédéterminé. Pendant ce laps de temps, la composition détergente de base effectue ses opérations de lavage à un pH optimal. Après cela, l'enrobage du régulateur du pH est dissous ou éliminé par dispersion et le régulateur est ainsi libéré. La libération du "noyau" régulateur du pH se traduit par un réglage du pH de la solution de lavage. Le pH auquel on règle cette solution de lavage dépend de la valeur à laquelle l'enzyme incorporée se comporte le plus efficacement. Une fois que le réglage du pH a été effectué, ou simultanément avec celui-ci, l'enrobage de l'enzyme est dissous ou dispersé pour libérer ainsi l'enzyme et lui permettre d'agir sur les taches du tissu au pH le plus efficace pour la propriété de détachage de cette enzyme particulière.

Il est souhaitable que le pH de la solution de lavage soit modifié à un moment se situant entre 0,5 et 5 minutes et, de préférence, entre 2 et 5 minutes après l'introduction de la composition détergente dans la solution de lavage. Pour une composition détergente du type pour trempage, le temps auquel on désire le changement du pH se situe entre 30 minutes et 4 heures et, de préférence, entre 1 et 3 heures. Ce laps de temps permet à la composition détergente de base de remplir efficacement son rôle de nettoyage. Ce n'est qu'après que le régulateur du pH et l'enzyme sont libérés dans la solution de lavage.

L'enzyme qu'on utilise selon l'invention peut être choisie parmi les très nombreuses enzymes qu'on incorpore normalement dans les détergents.

Les protéases alcalines sont spécialement préférées. Les protéases alcalines qui conviennent le mieux sont la subtilisine,

la BPN', l'élastase, la kératinase, la carboxypeptidase, l'aminopeptidase, l'aspergillopeptidase A et l'aspergillopeptidase B. On préfère tout spécialement la subtilisine et la BPN<sup>\*</sup>. Les protéases alcalines sont particulièrement recommandées pour l'in-  
5 vention. Elles possèdent une activité optimale dans l'intervalle de pH de 7,5 à 10,5.

Les protéases neutres qu'on peut utiliser dans les compositions selon l'invention sont notamment la collagénase, la chymotrypsine et la trypsine ainsi que les enzymes protéolytiques  
10 isolées des organismes streptomyces. Aussi bien la chymotrypsine que la trypsine possèdent une activité optimale dans un intervalle de pH allant d'un pH neutre à un pH alcalin c'est-à-dire de 7,0 à 9,0.

Parmi les protéases acides utilisables, on citera la pepsine, la papaïne, et la broméline. Aussi bien la papaïne que la broméline possèdent une activité optimale dans un intervalle de  
15 pH allant d'un pH acide à un pH neutre, c'est-à-dire de 3,0 à 7,0.

Les alpha-amylases font également partie de l'invention. Toutes les alpha-amylases ont une activité optimale dans un  
20 intervalle de pH allant d'un pH acide à un pH légèrement alcalin, c'est-à-dire entre 5,0 et 8,0. Les alpha-amylases conviennent spécialement pour rompre les molécules d'amidons car elles se fixent aux liaisons alpha<sub>1,4</sub>-glycosidiques dans l'amidon. Les chaînes plus courtes restantes sont facilement enlevées de leur  
25 environnement avec de l'eau ou des solutions aqueuses de détergents. On peut obtenir des alpha-amylases d'une source animale, de graines de céréales ou de sources bactériennes et fongiques.

On peut également utiliser d'autres enzymes. Le brevet N°3.519.570 décrit des enzymes utilisables dans la présente invention et les enseignements de ce brevet sont incorporés à titre  
30 de référence dans la présente description. Le pH auquel ces autres enzymes sont le plus efficace du point de vue du détachage peut être déterminé expérimentalement.

Les enzymes disponibles dans le commerce sont en général  
35 livrées sous forme de poudres sèches contenant environ 2 à 80% d'enzymes actives en combinaison avec un véhicule inerte pulvérulent, tel que le sulfate de sodium ou de calcium ou le chlorure de sodium, pour constituer le complément, c'est-à-dire 20 à 98%. Dans le présent contexte, le terme "enzyme" englobe l'en-  
40 zyme active en combinaison avec un véhicule inerte.

L'expression "agent de réglage du pH" utilisée dans la présente description désigne les acides et les bases qui, après addition à une solution aqueuse, sont capables d'en changer le pH.

- 5 La nature exacte de l'agent de réglage du pH, sa quantité, la matière d'enrobage et l'épaisseur de l'enrobage dépendent tous de la composition du détergent de base et de la nature de l'enzyme incorporée.

- Les matières d'encapsulage ou d'enrobage pour l'agent
- 10 de réglage du pH et l'enzyme doivent être solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau. On peut utiliser une matière quelconque pour l'enrobage, telle qu'un alcool gras supérieur, ayant de préférence 12 à 18 atomes de carbone (par exemple l'alcool laurylique, l'alcool gras de coprah, l'alcool cétylique ou l'alcool stéary-
- 15 lique), une huile minérale, des amides d'acides gras supérieurs, de préférence contenant 12 à 18 atomes de carbone dans le radical acyle (amides primaires de l'acide laurique, de l'acide de coprah ou de l'acide myristique et les monoéthanolamides, isopropanolamides et diéthanolamides correspondants) et leurs produits de réaction
- 20 avec l'oxyde d'éthylène contenant jusqu'à 5 moles environ d'oxyde d'éthylène; les acides gras supérieurs, de préférence en  $C_{12}-C_{18}$ , comme l'acide stéarique, l'acide palmitique, les acides gras du suif, etc. D'autres matières d'enrobage sont des polymères cireux de l'éthylène-glycol tels que les produits connus sous la
- 25 dénomination commerciale "Carbowax "1500, 2025 et 4000", les amidons et les dextrines solubles, etc. Ces matières peuvent avoir une solubilité dans l'eau allant d'une solubilité hautement limitée à une solubilité extrême mais sont capables de retarder
- 30 la solubilité ou la libération du noyau ou contenu de l'enrobage dans la solution de nettoyage. L'expression "agent d'enrobage dispersable dans l'eau" et les expressions équivalentes servent à désigner des agents ayant une solubilité ou dispersabilité dans l'eau qui est variable mais qui sont dispersés ou dissous dans
- 35 les conditions d'emploi du produit. Ainsi, certaines matières organiques, comme l'alcool laurylique et les amides ou alkylolamides de l'acide laurique, ont une solubilité limitée dans l'eau mais, en présence d'un détergent organique, ils ont tendance à se dissoudre dans la solution de nettoyage.

- Pour appliquer l'enrobage sur les particules du régulateur du pH, on peut faire appel à une technique appropriée quelconque. On préfère dissoudre, mettre en suspension ou mettre en dispersion l'agent d'enrobage dans un solvant convenable ou le chauffer pour le fondre et ensuite le pulvériser ou l'atomiser sur les particules individuelles de l'acide pour établir l'enrobage désiré. On peut utiliser un solvant quelconque tel qu'un agent propulseur normalement gazeux dans un récipient sous pression. On citera les propulseurs normalement gazeux constitués d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures halogénés de bas poids moléculaire, par exemple, le propane, le butane, les éthanes halogénés et les méthanes halogénés. Les propulseurs appelés "Fréons" et "Génétrons" conviennent parfaitement et on mentionnera notamment le dichlorodifluorométhane et le monochlorodifluoroéthane. On peut également utiliser d'autres solvants ou agents de dispersion comme l'éthanol, l'isopropanol et les mélanges alcooliques aqueux. On peut ainsi obtenir un enrobage ou pellicule sur toute la surface des particules du régulateur de pH. Quand l'agent d'enrobage est normalement solide, il forme une pellicule sèche et quand il est normalement liquide il est adsorbé ou absorbé sur les surfaces des particules. On peut également appliquer l'agent d'enrobage sous forme solide aux surfaces des particules du régulateur du pH en mélangeant l'agent d'enrobage sous forme pulvérulente avec les particules de l'agent régulateur de pH par des moyens convenables pour un mélange mécanique, notamment le secouage dans un tambour rotatif.

- La matière du noyau, c'est-à-dire le régulateur de pH lui-même, est avantageusement un produit solide. On peut éventuellement utiliser une matière normalement liquide par une combinaison convenable avec un véhicule solide sous forme particulaire, comme la terre d'infusoires ou la bentonite. Parmi les acides appropriés, on citera les acides organiques comme l'acide tartrique, maléique, borique, glutamique ou la lactone d'un tel acide. Les acides minéraux appropriés et leurs sels sont les acides sulfamiques et phosphoriques et le bisulfate de sodium. Comme exemples de matières basiques qui conviennent, on indiquera les hydroxydes de métaux alcalins (hydroxyde de sodium, de potassium, etc) ainsi que les carbonates, phosphates, silicates, oxydes de métaux alcalins et des composés d'ammonium et de métaux alcalins.

On effectue l'enrobage de l'enzyme pour retarder son exposition à la solution de lavage. La nature de la matière d'enrobage



et son épaisseur sont choisies de manière que l'enzyme soit libérée dans la solution de lavage en même temps ou immédiatement après l'agent acide ou l'agent basique. Les matières d'enrobage qui ont été étudiées ci-dessus à propos de l'enrobage de l'agent acide ou basique conviennent également pour enrober l'enzyme. Par un choix approprié de la matière d'enrobage et/ou de son épaisseur, on règle la libération de l'enzyme dans la solution de lavage de manière à la faire coïncider avec la libération de l'agent acide ou basique ou de manière à libérer l'enzyme presque immédiatement après (1 à 10 secondes après la libération du régulateur de pH).

Selon un aspect préféré de l'invention, l'enzyme et l'agent régulateur du pH constituent un seul élément composite. En d'autres termes, l'enzyme forme le noyau et porte un enrobage soluble ou dispersable dans l'eau. Cet enrobage porte à son tour un revêtement de l'agent de réglage du pH et celui-ci est recouvert d'un second enrobage soluble ou dispersable dans l'eau. Quand on introduit un tel élément composite dans la solution de lavage, le second enrobage retarde l'exposition du régulateur du pH à la solution de lavage pendant un laps de temps prédéterminé. Après cela, le régulateur du pH est libéré et il en résulte l'exposition du premier enrobage soluble ou dispersable à la solution de lavage. Cet enrobage disparaît à son tour et libère l'enzyme. Selon cette forme de réalisation préférée, l'enzyme est toujours libérée dans un environnement à un pH convenable du fait que le revêtement extérieur, c'est-à-dire le régulateur de pH, aura été libéré préalablement.

Une composition détergente enzymatique préférée comprend essentiellement :

- 30 a) un adjuvant alcalin hydrosoluble; (b) un détergent choisi parmi les détergents anioniques, non-ioniques, amphotères et les détergents à caractère dipolaire et leurs mélanges avec un rapport du détergent à l'adjuvant compris entre 10:1 et 1:10;
- (c) 0,05 à 5% d'une enzyme protéolytique dont les performances optimales de détachage sont obtenues à un pH de 7 à 9, ladite enzyme étant encapsulée d'une quantité suffisante d'une matière soluble ou dispersable dans l'eau qui libère l'enzyme simultanément avec la libération de l'agent de réglage du pH (d) ou immédiatement après ladite libération, et (d) une quantité d'un agent de réglage du pH étant encapsulée par une matière soluble ou
- 40

dispersable dans l'eau qui est suffisante pour régler le pH de la solution de lavage entre 7 et 9, la dite matière retardant la libération de l'agent de réglage du pH pendant une durée comprise entre 0,5 et 5 minutes après l'introduction initiale de la composition détergente dans la solution de lavage.

La composition détergente ci-dessus est considérée comme une composition détergente avec adjuvant pour gros lavages et servant à laver des étoffes sales. Quand on ajoute la composition détergente à de l'eau de lavage, les opérations suivantes se déroulent successivement: (1) le détergent et l'adjuvant entrent en solution (en conférant un pH de 9,5 à 10,5 à cette dernière) et agissent sur la charge à nettoyer pendant un maximum de 5 minutes; (2) le régulateur de pH est libéré après un laps de temps de 0,5 à 5 minutes et il change le pH de la solution de lavage qui s'établit à une valeur de 7 à 9; (3) l'enrobage qui entoure l'enzyme protéolytique est dissous ou dispersé simultanément avec la libération de l'agent de réglage du pH ou tout de suite après de sorte que l'enzyme est libérée dans la solution de lavage dont le pH est de 7 à 9, c'est-à-dire à la valeur la plus efficace pour l'enzyme en question en vue de lui permettre d'agir sur les taches.

On donne ci-dessous des exemples des savons et des détergents synthétiques de type anionique, non-ionique, amphotères et ou à caractère dipolaire

A. Détergents synthétiques anioniques savonneux et non savonneux

Cette catégorie de détergents comprend les savons ordinaires de métaux alcalins tels que les sels sodiques, potassiques, d'ammonium et d'alkyl-ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ 8 à 24 atomes de carbone et, de préférence, environ 10 à 20 atomes de carbone. Les acides gras appropriés peuvent provenir de sources naturelles telles que des esters d'origine végétale ou animale (par exemple l'huile de palme, de coprah, de babassu, de soja, de ricin, le suif, l'huile de baleine ou de poisson, la graisse, le lard ou leurs mélanges). Les acides gras peuvent également être synthétiques (par exemple provenant de l'oxydation du pétrole ou de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par le procédé Fischer-Tropsch). Des acides de résines conviennent également (par exemple la collophane) ainsi que les acides de résines dans le tall-oil. On peut utiliser en outre des acides naphthéniques. On peut préparer les savons sodiques et potassiques par saponification directe des graisses et des huiles ou par neutralisation

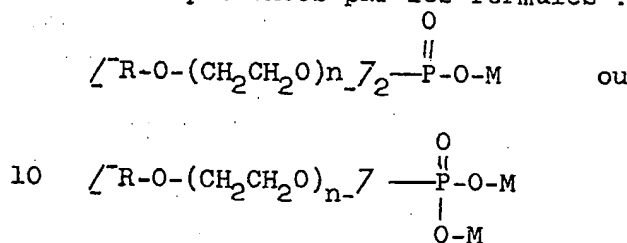
des acides gras libres qui ont été préparés au cours d'un procédé  
séparé de fabrication. On préfère tout spécialement les sels sodi-  
ques et potassiques de mélanges d'acides gras provenant de l'huile  
de coprah et du suif, c'est-à-dire le savon sodique ou potassique  
5 de suif et de coprah.

Cette catégorie de détergents comprend également les  
sels hydrosolubles, surtout les sels de métaux alcalins, de produits  
de réaction organiques avec l'acide sulfurique comportant dans la  
structure moléculaire un radical alkyle contenant environ 8 à 22  
10 atomes de carbone et un radical ester d'acide sulfonique ou  
sulfurique. (L'expression "alkyle" englobe également le fragment  
alkyle des radicaux acyles supérieurs). Dans cette catégorie de  
détergents synthétiques qui font partie des compositions détergen-  
tes préférées avec adjuvant, on englobe les alkyl-sulfates de so-  
15 dium ou de potassium notamment ceux qu'on obtient par sulfatation  
des alcools supérieurs (en  $C_8-C_{18}$ ) préparés par réduction des  
glycérides de suif ou de l'huile de coprah; les alkyl-benzène-sul-  
fonates de sodium ou de potassium dont le groupe alkyle contient  
environ 9 à 15 atomes de carbone sous forme d'une chaîne droite  
20 ou ramifiée, par exemple les produits décrits dans les brevets  
des Etats-Unis d'Amérique N° 2.220.099 et N° 2.477.383 (d'un  
intérêt particulier sont les alkyl-benzène-sulfonates à chaîne  
droite dont les radicaux alkyle contiennent en moyenne 13 atomes  
de carbone et qu'on désignera ci-après par l'abréviation  $C_{13}LAS$ );  
25 les sulfonates sodiques d'alkyl-glycéryl-éthers, surtout d'éthers  
d'alcools supérieurs provenant du suif ou d'huile de coprah, les  
sulfonates et sulfates sodiques de monoglycérides d'acides gras  
d'huile de coprah, les sels sodiques ou potassiques d'esters  
d'acide sulfurique du produit de réaction de 1 mole d'un alcool  
30 gras supérieur (par exemple d'alcool de suif ou d'huile de coprah)  
avec environ 1 à 6 moles d'oxyde d'éthylène, les sels sodiques ou  
potassiques d'alkyl-phénol oxyde éthylène éther-sulfates contenant  
environ 1 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule et dont les  
radicaux alkyle contiennent environ 8 à 12 atomes de carbone.

35 Les agents tensio-actifs phosphatés anioniques sont égale-  
ment utilisables aux fins de l'invention. Ce sont des substances  
tensio-actives ayant un pouvoir détergent notable et dont le groupe  
anionique solubilisant qui relie les fragments hydrophobes est un  
oxy-acide de phosphore. Bien entendu, les groupes solubilisants les  
40 plus usuels sont  $-SO_4H$ ,  $-SO_3H$  et  $-CO_2H$ . On peut utiliser des

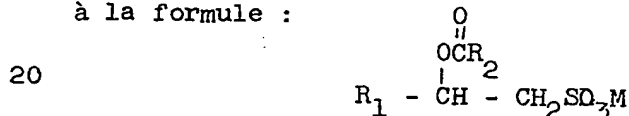
alkyl-phosphates tels que  $(R-O)_2PO_2H$  et  $ROPO_3H_2$  dans lesquels R représente une chaîne alkylique contenant environ 8 à 20 atomes de carbone.

On peut modifier ces esters en incorporant dans la molécule 1 à 40 motifs d'un oxyde d'allylène, par exemple de motifs d'oxyde d'éthylène. Ces détergents anioniques phosphatés modifiés sont représentés par les formules :



15 dans lesquelles R est un radical alkyle contenant environ 8 à 20 atomes de carbone ou un groupe alkyl-phényle dont le fragment alkyle contient environ 8 à 20 atomes de carbone, M représente un cation soluble tel que hydrogène, sodium, potassium, ammonium ou ammonium substitué et n est un nombre entier de 1 à 40 environ.

Une autre catégorie de détergents organiques anioniques qui conviennent particulièrement aux fins de l'invention sont les sels d'acides 2-acyloxy-alcane-1-sulfoniques. Ces sels répondent à la formule :



dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyle contenant environ 9 à 23 atomes de carbone (formant avec les deux atomes de carbone un groupe alcane) ,  $R_2$  est un radical alkyle contenant environ 1 à 8 atomes de carbone et M est un radical de formation d'un sel.

25 Le radical M de formation d'un sel, dans la formule ci-dessus, est un cation solubilisant ou de solubilisation dans l'eau et peut être, par exemple, un cation de métal alcalin (sodium, potassium, lithium, etc) un cation ammonium ou ammonium substitué. Comme exemples concrets de cations ammonium substitué, on

30 citera les cations méthyl-, diméthyl- et triméthyl-ammonium et les cations d'ammonium quaternaire tels que les cations tétraméthyl-ammonium et diméthyl-pipéridinium, ainsi que les cations provenant d'alkyl-amines telles que l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, et leurs mélanges, etc.

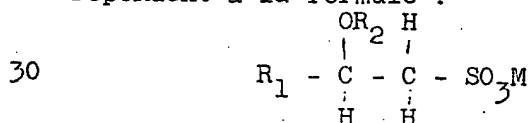
35 Comme exemples concrets de bêta-acyloxy-alcane-1-sulfonates ou de 2-acyloxy-alcane-1-sulfonates, utilisables et

permettant d'assurer un meilleur nettoyage dans des conditions sensiblement neutres de lavage, on citera les sels suivants: le sel de l'acide 2-acétoxy-tridécano-1-sulfonique; le sel potassique d'acide 2-propionyloxy-tétradécano-1-sulfonique, le sel lithique de l'acide 2-butanoyloxy-tétradécano-1-sulfonique; le sel sodique de l'acide 2-pentanoyloxy-pentadécano-1-sulfonique, le sel sodique de l'acide 2-acétoxy-hexadécano-1-sulfonique, le sel potassique de l'acide 2-octanoyloxy-tétradécano-1-sulfonique, le sel sodique de l'acide 2-acétoxy-heptadécano-1-sulfonique, le sel lithique de l'acide 2-acétoxy-octadécano-1-sulfonique; le sel potassique de l'acide 2-acétoxy-nonadécano-1-sulfonique, le sel sodique de l'acide 2-acétoxy-undécano-1-sulfonique; le sel sodique de l'acide 2-propionyloxy-docosano-1-sulfonique et leurs isomères.

Les sels préférés de bêta-acyloxy-alcane-1-sulfonates sont les sels de métaux alcalins d'acides bêta-acétoxy-alcane-1-sulfoniques répondant à la formule ci-dessus dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyle contenant environ 12 à 16 atomes de carbone, ces sels étant préférés en raison de leurs excellentes propriétés de nettoyage et de leur disponibilité.

Des exemples représentatifs de bêta-acétoxy-alcane-sulfonates du type indiqué sont décrits dans la littérature: ainsi le brevet belge n°650.323 décrit la préparation de certaines acides 2-acyloxy-alcane-sulfoniques, de même les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°2.094.451 et n°2.086.215 décrivent certains sels d'acides bêta-acétoxy-alcane-sulfoniques.

Une catégorie préférée de détergents organiques anioniques sont les bêta-alkyloxy-alcane-sulfonates. Ces composés répondent à la formule :



dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyle à chaîne droite ayant de 6 à 20 atomes de carbone,  $R_2$  est un radical alkyle inférieur en  $C_1-C_3$  et M est un radical formateur d'un sel du type décrit plus haut.

Comme exemples de bêta-alkyloxy-alcane-sulfonates ou de 2-alkyloxy-alcane-1-sulfonates, qu'on peut utiliser pour obtenir des meilleures propriétés de lavage et de blanchiment dans des conditions d'un lavage domestique, on mentionnera les composés suivants:

- bêta-méthoxydécanesulfonate de potassium  
bêta-méthoxy-tridécanesulfonate de sodium  
bêta-éthoxytétradécylsulfonate de potassium  
bêta-isopropoxyhexadécylsulfonate de sodium  
5 bêta-t-butoxytétradécylsulfonate de lithium  
bêta-méthoxyoctadécylsulfonate de sodium ,et  
bêta-n-propoxydodécylsulfonate d'ammonium

D'autres détergents anioniques synthétiques sont les alkyl-éther sulfates de formule  $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$ , dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle contenant environ 10 à 20 atomes de carbone  $x$  est un nombre de 1 à 30 et M est un cation formateur d'un sel du type décrit plus haut.

Les alkyl-éther-sulfates, selon l'invention, sont des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et de monoalcools contenant environ 10 à 20 atomes de carbone. De préférence, R contient 14 à 18 atomes de carbone. Les alcools peuvent provenir de graisses par exemple de l'huile de coprah ou du suif ou peuvent être d'origine synthétique. On préfère l'alcool laurylique et les alcools à chaîne droite dérivés du suif. On fait réagir ces  
20 alcools avec 1 à 30 (de préférence 6) moles d'oxydes d'éthylène et on soumet à une sulfatation et à une neutralisation le mélange résultant qui peut contenir, par exemple, 6 moles d'oxydes d'éthylène par mole d'alcool.

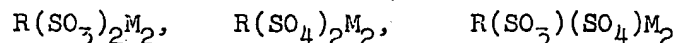
Comme exemples concrets d'alkyl-éther-sulfates, selon  
25 l'invention, on mentionnera le coprah-alkyl-éthylène-glycol-éther-sulfate de sodium, le suif-alkyl-triéthylène-glycol-éther-sulfate de lithium et le suif-alkyl-hexaoxyéthylène-sulfate de sodium.

Pour des raisons de leurs excellentes propriétés de nettoyage et de leur disponibilité, on préfère les coprah- et suif-  
30 alkyl-oxyéthylène-éther-sulfates de métaux alcalins contenant en moyenne environ 1 à 10 motifs d'oxyéthylène. Les alkyl-éther-sulfates selon l'invention sont des composés connus et sont décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 3.352.876 dont les enseignements sont incorporés à titre de référence.

35 Comme autres exemples supplémentaires de détergents synthétiques anioniques non savonneux, qui sont englobés dans le cadre de l'invention, on citera les produits de réaction d'acides gras estérifiés avec l'acide iséthionique et neutralisés avec de l'hydroxyde de sodium, les acides gras provenant, par exemple  
40 d'huile de coprah, les sels sodiques ou potassiques d'amides

d'acides gras de méthyl-tauride dont les acides gras proviennent, par exemple, d'huile de coprah. D'autres détergents synthétiques anioniques de cette catégorie sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2.486.921, 2.486.922 et 2.396.278.

- 5 Comme autres exemples de détergents synthétiques anioniques non savonneux, selon l'invention, on indiquera les composés qui contiennent deux groupes anioniques fonctionnels. On les appelle détergents d'anioniques. Les détergents dianioniques appropriés sont les disulfonates, les disulfates ou leurs mélanges
- 10 qu'on peut représenter par les formules:



- dans lesquelles R est un groupe hydrocarbyle, aliphatique, acyclique contenant 15 à 20 atomes de carbone et M est un cation de solubilisation dans l'eau, par exemple les 1,2-alkyl-disulfates
- 15 disodiques en  $C_{15}-C_{20}$ , les 1,2-alkyl-disulfonates ou disulfates dipotassiques en  $C_{15}-C_{20}$ , les 1,9-hexadécyl-disulfates disodiques, les 1,2-alkyl-disulfonates disodiques en  $C_{15}-C_{20}$ , les 1,9-stéaryl-disulfates disodiques et les 6,10-octadécyl-disulfates.

- La portion aliphatique des disulfates ou des disulfonates
- 20 est en général sensiblement linéaire, ce qui est souhaitable notamment du fait qu'on confère ainsi au composé détergent des propriétés biodégradables.

- Les cations solubilisants dans l'eau ou de solubilisation dans l'eau comprennent les cations usuels connus dans l'industrie
- 25 des détergents, c'est-à-dire les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et d'autres métaux appartenant aux groupes IIA, IIB, IIIA, IVA et IVB de la classification périodique sauf le bore. Les cations préférés de solubilisation dans l'eau sont le sodium et le potassium. Ces détergents sont décrits plus en détail dans
- 30 le brevet britannique n°1.151.392.

- D'autres détergents synthétiques anioniques sont les produits de la catégorie des succinamates. Ce sont des agents tensio-actifs tels que le N-octadécylsulfo-succinamate disodique, le N-(1,2-dicarboxyéthyl)-N-octadécyl-sulfo-succinamate tétra-
- 35 sodique, l'ester diamylique de l'acide <sup>sodium</sup> sulfosuccinique, l'ester dihexylique de l'acide sodium sulfosuccinique et l'ester dioctylique de l'acide sodium sulfosuccinique.

D'autres détergents anioniques appropriés sont les oléfines -sulfonates contenant environ 12 à 24 atomes de carbone.

L'expression "oléfine-sulfonates" désigne des composés qu'on peut préparer par sulfonation d'une alpha-oléfine à l'aide d'anhydride sulfurique non complexé, qu'on fait suivre d'une neutralisation du mélange réactionnel acide dans des conditions telles que les sultones éventuelles qui ont été formées pendant la réaction soient hydrolysées en hydroxyalcane-sulfonates correspondants. L'anhydride sulfurique peut être liquide ou gazeux et est le plus souvent (mais non obligatoirement) dilué à l'aide d'un diluant inerte tel que  $\text{SO}_2$  liquide, un hydrocarbure chloré, etc quand on l'utilise sous forme liquide, ou avec de l'air, de l'azote, du  $\text{SO}_2$  gazeux, etc, quand on l'utilise sous forme gazeuse.

Les alpha-oléfines dont sont formés les oléfine-sulfonates proviennent de mono-oléfines contenant 12 à 24 atomes de carbone ou, de préférence, 14 à 16 atomes de carbone. On préfère les oléfines à chaîne droite. Comme exemples de 1-oléfines, on citera le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1-eicosène, et le 1-tétracosène.

Outre les alcène-sulfonates vrais et une certaine proportion d'hydroxy-alcane-sulfonates, les oléfine-sulfonates peuvent contenir de petites quantités d'autres substances, par exemple d'alcène-disulfonates, selon les conditions de la réaction, les proportions des réactifs, la nature des oléfines de départ, les impuretés présentes dans les oléfines et les réactions secondaires pendant la sulfonation.

Un détergent anionique particulier qui se révèle excellent aux fins de la présente invention est décrit en détail dans le brevet des Etats-Unis n°3.332.880 dont les enseignements sont incorporés à titre de référence dans la présente demande.

#### B. Détergents synthétiques non-ioniques

On peut définir d'une façon générale les détergents synthétiques non-ioniques comme des composés produits par la condensation de groupes d'oxyde d'alkylène (de nature hydrophile) avec un composé organique hydrophobe qui peut être aliphatique ou alkyl-aromatique. La longueur du radical hydrophile ou polyoxy-alkylène qu'on condense avec un groupe hydrophobe donné est facile à régler de manière à obtenir un composé hydrosoluble présentant le degré voulu d'équilibre entre les éléments hydrophile et hydrophobe.

Par exemple, des détergents synthétiques non-ioniques bien connus sont vendus sous la marque déposée "Pluronic". Ces composés



sont formés par condensation de l'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe formée par condensation de l'oxyde de propylène avec du propylène-glycol. La portion hydrophobe de la molécule qui est évidemment insoluble dans l'eau, présente un poids moléculaire d'environ 1500 à 1800. L'addition de radicaux polyoxyéthylène à cette portion hydrophobe tend à augmenter la solubilité dans l'eau de la molécule toute entière et le caractère liquide du produit persiste jusqu'au point où le polyoxyéthylène représente environ 50% du poids total du produit de condensation.

10 D'autres détergents synthétiques non-ioniques appropriés sont notamment:

(1) les produits de condensation d'oxyde de polyéthylène avec des alkyl-phénols, par exemple les produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène, des alkyl-phénols dont le radical alkyle 15 contient environ 6 à 12 atomes de carbone sous forme d'une chaîne droite ou ramifiée, ledit oxyde éthylène étant présent en une proportion d'environ 5 à 25 moles par mole d'alkyl-phénol. Le substituant alkyle dans ces composés peut provenir d'un polymère de propylène, de diisobutylène, d'octène, de nonène, etc.

20 (2) Les produits provenant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé obtenu par réaction d'oxyde de propylène et d'éthylène-diamine. Par exemple, on peut utiliser les composés qui contiennent environ 40 à 80% en poids de polyoxyéthylène et qui ont un poids moléculaire d'environ 5000 à 11000, provenant 25 de la réaction des groupes d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe constituée par le produit de réaction d'éthylène-diamine avec un excès d'oxyde de propylène, ladite base ayant un poids moléculaire d'environ 2500 à 3000.

(3) Le produit de condensation d'alcools aliphatiques en 30  $C_8-C_{22}$  à chaîne droite ou ramifiée avec de l'oxyde d'éthylène, par exemple un produit de condensation de l'alcool de coprah avec de l'oxyde d'éthylène contenant de 5 à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool de coprah, la fraction d'alcool de coprah contenant 10 à 14 atomes de carbone.

(4) les détergents non-ioniques comprennent également 17 35 nonyl-phénol condensé avec ou bien 10 ou bien 30 moles environ d'oxyde d'éthylène par mole de phénol et aussi les produits de condensation d'alcool de coprah avec en moyenne ou bien 5,5 ou bien 15 moles environ d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, ou encore le produit de condensation d'environ 15 moles d'oxyde

d'éthylène avec 1 mole de tridécanol.

- D'autres exemples comprennent le dodécyl-phénol condensé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol; le dinonyl-phénol condensé avec 15 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol; le dodécyl-mercaptan condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole de mercaptan ; le bis-(N-2-hydroxyéthyl)-lauramide; le nonyl-phénol condensé avec environ 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole de nonyl-phénol; l'alcool myristylique condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool myristylique, le lauramide condensé avec 15 moles d'oxyde d'éthylène par mole de lauramide; et le di-isooctyl-phénol condensé avec 15 moles d'oxyde d'éthylène.

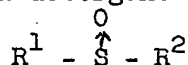
- (5) Un détergent de formule  $R^1R^2R^3N \longrightarrow O$  (oxyde d'amine détergent) dans laquelle  $R^1$  est un radical alkyle contenant environ 10 à 28 atomes de carbone, environ 0 à 2 groupes hydroxy et environ 0 à 5 liaisons éther, au moins un fragment de  $R^1$  étant un radical alkyle contenant environ 10 à 18 atomes de carbone et 0 liaison éther et  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant environ 1 à 3 atomes de carbone.
- Comme exemples concrets d'oxydes d'amines détergents, on mentionnera les oxydes de diméthylododécylamine, de diméthyltétradécylamine, d'éthylméthyltétradécylamine, de cétyldiméthylamine, de diméthylstéarylamine, de cétyléthylpropylamine, de diéthylododécylamine, de diéthyltétradécylamine, de dipropyl-dodécylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)dodécylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)-3-dodécoxy-1-hydroxypropylamine, de (2-hydroxypropyl)méthyltétradécylamine, de diméthyloléylamine, et de diméthyl-(2-hydroxydodécyl)amine ainsi que les homologues décylques, hexadécylques et octadécylques des composés ci-dessus.

- (6) Un détergent de formule  $R^1R^2R^3P \longrightarrow O$  (oxyde de phosphine détergent) dans laquelle  $R^1$  est un radical alkyle contenant environ 10 à 28 atomes de carbone, environ 0 à 2 groupes hydroxy et environ 0 à 5 liaisons éther, au moins un fragment de  $R^1$  étant un groupe alkyle contenant environ 10 à 18 atomes de carbone et 0 liaison éther, et  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant environ 1 à 3 atomes de carbone.

- Comme exemples concrets d'oxydes de phosphines détergents, on mentionnera les oxydes de diméthylododécylphosphine, de diméthyltétradécylphosphine, d'éthylméthyltétradécylphosphine, de

- cétyldiméthylphosphine, de diméthylstéarylphosphine, de cétyléthylpropylphosphine, de diéthylododécylphosphine, de diéthyltétradécylphosphine, de dipropyldodécylphosphine, de bis-(hydroxyméthyl)dodécylphosphine, de bis-(2-hydroxyéthyl)-dodécylphosphine, de
- 5 (2-hydroxypropyl)méthyltétradécylphosphine, de diméthyloléylphosphine et de diméthyl-(2-hydroxydodécyl)phosphine et les homologues décycliques, hexadécycliques et octadécycliques des composés ci-dessus.

(7) Un détergent de formule:



- 10 (sulfoxyde détergent) dans laquelle  $R^1$  est un radical alkyle contenant environ 10 à 28 atomes de carbone, 0 à 5 environ liaisons éther et environ 0 à 2 substituants hydroxyles, au moins un fragment de  $R^1$  étant un radical alkyle contenant 0 liaison éther et environ 10 à 18 atomes de carbone, et  $R^2$  est un radical alkyle
- 15 contenant 1 à 3 atomes de carbone et 1 à 2 groupes hydroxyle. Les composés de ce type sont notamment les sulfoxydes d'octadécylméthyle, de dodécylméthyle, de tétradécylméthyle, de 3-hydroxytridécylméthyle, de 3-méthoxytridécylméthyle, de 3-hydroxy-4-dodécoxybutylméthyle, d'octadécyl-2(hydroxyéthyle et de dodécyléthyle.

20 C. Détergents synthétiques amphotères.

- On définit d'une façon générale les détergents synthétiques ampholytiques: comme des dérivés aliphatiques d'amines hétérocycliques secondaires et tertiaires, dont le radical aliphatique peut être à chaîne droite ou ramifiée et l'un des substituants
- 25 aliphatique contient environ 8 à 18 atomes de carbone et au moins un autre contient un groupe anionique solubilisant dans l'eau, par exemple un groupe carboxy, sulfo ou sulfato.

- Comme exemples de composés de cette catégorie, on citera les composés suivants: 3-(dodécylamino)-propionate de sodium,
- 30 3-(dodécylamino)propane-1-sulfonate de sodium, 2-(dodécylamino)éthyl sulfate de sodium, 2-(diméthyl-amino)octadécanoate de sodium, 3-(N-carboxyméthylododécylamino)-propane-1-sulfonate disodique, octadécyl-iminodiazétate disodique, 1-carboxyméthyl-2-undécylimidazole sodique, N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-2-sulfato-3-dodécoxypropyl-
- 35 aminesodique.

D. Détergents synthétiques à caractère dipolaire

- On peut définir les détergents synthétiques à caractère dipolaire comme des dérivés aliphatiques d'ammonium quaternaire et de phosphonium ou des composés de sulfonium tertiaire, dans
- 40 lesquels l'atome cationique peut faire partie d'un hétérocycle et

- le radical aliphatique peut être à chaîne droite ou ramifiée, au moins l'un des substituants aliphatiques contenant environ 5 à 18 atomes de carbone et au moins un autre substituant aliphatique contenant un groupe anionique solubilisant dans l'eau, par exemple
- 5 un groupe carboxy, sulfo, sulfato, phosphato ou phosphono. Comme exemples de composés de cette catégorie, on mentionnera les composés suivants: 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécyl-ammonio)-2-hydroxypropane-1-sulfonate, 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)-propane-1-sulfonate, 2-(N,N-diméthyl-N-dodécylammonio)acétate,
  - 10 3-(N,N-diméthyl-N-dodécylammonio)propionate, 2-(N,N-diméthyl-N-octadécylammonio)-éthyl-sulfate, 2-(triméthylammonio)éthyl-dodécylphosphonate, éthyl-3-(N,N-diméthyl-N-dodécylammonio)propylphosphonate, 3-(P,P-diméthyl-P-dodécylphosphonio)-propane-1-sulfonate, 2-(S-méthyl-S-tert. hexadécyl-sulfonio)éthane-1-
  - 15 sulfonate, 3-(S-méthyl-S-dodécylsulfonio)propionate, 2-(N,N-diméthyl-N-dodécylammonio)éthylphosphonate de sodium, 4-(S-méthyl-S-tétradécylsulfonio)butyrate, 1-(2-hydroxyéthyl)-2-undécylimidazolium-1-acétate, 2-(triméthylammonio)-octadécanoate et 3-(N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)-N-octodécylammonio)-2-hydroxypropane-1-sulfonate.
  - 20 Certains de ces détergents sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique suivants: Nos 2.129.264, 2.178.353, 2.774.786, 2.813.898 et 2.828.332.

Les adjuvants qui conviennent pour les compositions détergentes avec adjuvants, selon l'invention, sont décrits ci-après:

- 25 Comme exemples de sels adjuvants de détergence hydrosolubles de type alcalin, minéral, on citera les carbonates, borates, phosphates, polyphosphates, bicarbonates, silicates et sulfates de métaux alcalins. Comme exemples concrets, on citera: les tétraborates, perborates, bicarbonates, carbonates, tripolyphosphates,
- 30 pyrophosphates, orthophosphates et hexamétaphosphates de sodium ou de potassium. On englobe dans cette catégorie le sulfate de sodium bien qu'on ne puisse pas le considérer comme un sel adjuvant alcalin.

- Les exemples de sels adjuvants organiques alcalins de
- 35 détergence sont les suivants: (1) des aminopolycarboxylates hydrosolubles, par exemple les éthylène-diamine-tétra-acétates, nitrilotriacétates et N-(2-hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates de sodium ou de potassium; (2) les sels hydrosolubles de l'acide phytique, par exemple les phytates de sodium ou de potassium (voir brevet des
  - 40 Etats-Unis d'Amérique n° 2.739.942); (3) les polyphosphonates

hydrosolubles et notamment les sels sodiques, potassiques et lithiques de l'acide éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonique, de l'acide méthylène-diphosphonique, de l'acide éthylène-diphosphonique et de l'acide éthane-1,1,2-triphosphonique. D'autres exemples comprennent les sels de métaux alcalins des acides suivants: éthane-2-carboxy-1,1-diphosphonique, hydroxyméthane-diphosphonique, carbonyl-diphosphonique, éthane-1-hydroxy-1,1,2-triphosphonique, éthane-2-hydroxy-1,1,2-triphosphonique, propane-1,1,3,3-tétraphosphonique, propane-1,1,2,3-tétraphosphonique et propane-1,2,2,3-tétraphosphonique; (4) les sels hydrosolubles de polymères et copolymères polycarboxyliques comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.308.067, et plus précisément un adjuvant de détergence qui comprend un sel hydrosoluble d'un acide polycarboxylique aliphatique polymère présentant les caractéristiques suivantes concernant les positions relatives des groupes carboxyliques et les propriétés physiques: (a) un poids moléculaire minimum d'environ 350 calculé pour la forme acide, (b) un poids équivalent d'environ 50 à 80 calculé pour la forme acide, (c) au moins 45 moles % du monomère possèdent au moins deux radicaux carboxyliques séparés l'un de l'autre par un maximum de 2 atomes de carbone, (d) séparation entre le point de fixation de la chaîne de polymère d'un radical carboxylique quelconque du point de fixation du radical carboxylique suivant par un maximum de 3 atomes de carbone. Des exemples concrets sont les polymères des acides itaconique, aconitique, maléique, mésaconique, fumarique, méthylène-malonique et citraconique ainsi que des copolymères de ces acides les uns avec les autres et avec d'autres monomères compatibles tels que l'éthylène, et (5) des mélanges des composés indiqués ci-dessus.

On peut utiliser des mélanges d'adjuvants organiques et/ou minéraux et cela est fréquemment souhaitable. Un tel mélange de plusieurs adjuvants est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.392.121 et il s'agit d'un mélange ternaire de tripolyphosphate de sodium, nitrilotriacétate de sodium et éthylène-1-hydroxy-1,1-diphosphonate trisodique. On peut aussi utiliser les adjuvants décrits isolément.

De plus, d'autres adjuvants peuvent être utilisés dans des conditions satisfaisantes, en particulier les sels hydrosolubles des acides mellitique, citrique, pyromellitique, benzène-pentacarboxylique, oxydiacétique et oxydisuccinique.

Les compositions détergentes contenant des adjuvants selon l'invention, contiennent le détergent hydrosoluble et l'adjuvant dans un rapport pondéral compris entre 10:1 et 1:10. On préfère que la proportion de l'adjuvant dans la composition détergente soit de 20 à 50% et que le rapport pondéral du détergent à l'adjuvant soit de 2:3 à 1:5.

On peut incorporer éventuellement dans le produit d'autres substances connues, par exemple des faibles proportions d'agents d'anti-agglutination, d'agents de suspension de saletés, d'antiseptiques, de germicides, de parfums, d'agents de blanchiment optique, d'agents de fluorescence, etc.

On peut également incorporer dans les compositions détergentes certains autres composants enrobés en vue d'une libération différée dans la solution de lavage. C'est ainsi qu'un agent d'inactivation des enzymes, par exemple un agent de blanchiment oxygéné ou chloré peut être enrobé en vue d'une libération dans la solution de lavage après que l'enzyme a eue la possibilité de faire disparaître les taches sur le linge souillé. La matière d'enrobage peut être dégradable par voie enzymatique ou être soluble ou dispersable dans l'eau (soit grâce à l'utilisation d'une matière spéciale, soit par un réglage de l'épaisseur de l'enrobage) de manière à libérer l'agent d'inactivation de l'enzyme à un stade précis du cycle de lavage.

On peut également incorporer dans les compositions détergentes selon l'invention d'autres agents pareillement enrobés et dont l'usage est facultatif, par exemple des adoucisseurs cationiques ou des agents d'enlèvement de saletés, on enrobe ces substances avec la matière d'enrobage décrite ci-dessus en vue d'une libération réglée dans la solution de lavage.

Les agents de blanchiment qui conviennent peuvent être de tous les types qu'on incorpore habituellement dans les compositions détergentes, par exemple des composés à base d'eau oxygénée, des cyanurates et des composés organiques peracides. On préfère les peracides organiques. Des exemples de tels composés figurent dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N°3.075.921. Ces produits de blanchiment sont le plus efficaces à un pH de 7,0 à 9,0. En conséquence, on détermine l'épaisseur et la nature de l'enrobage de façon à libérer l'agent de blanchiment à un moment où le pH de la solution de lavage est entre 7,0 et 9,0. Etant donné que les agents de blanchiment qu'on utilise dans des compositions

détergentes sont incompatibles avec la plupart d'enzymes, il est nécessaire, selon l'invention, que l'agent de blanchiment et l'enzyme soient libérés à des moments différents et, par conséquent, dans des conditions différentes de pH.

- 5 Les agents cationiques d'adoucissement, efficaces à un pH de 3 à 7, peuvent également être incorporés dans la composition selon l'invention.

- 10 Les agents d'enlèvement de saletés, notamment les copolymères d'anhydride maléique et d'un monomère vinylique, sont les plus efficaces quand le pH de la solution de lavage est de 5,0 à 7,0. En conséquence, la matière d'enrobage pour l'agent d'adoucissement cationique et le composé d'enlèvement de saletés, ainsi que l'épaisseur de cette matière, sont réglées pour permettre la libération dans la solution de lavage dans des conditions optimales de pH.

- 15 Il convient de faire remarquer que l'incorporation des ingrédients facultatifs dans la composition détergente peut exiger l'introduction des agents de réglage du pH dans des enrobages ayant une consistance et/ou une épaisseur différente. C'est ainsi qu'il peut être nécessaire de réaliser la composition détergente de manière à établir les stades successifs suivants: (1) une dissolution immédiate du détergent et de l'adjuvant; (2) la libération d'un régulateur de pH pour régler le pH de la solution de lavage à une certaine valeur; (3) la libération de l'enzyme simultanément avec le stade (2) de libération du régulateur de pH ou immédiatement  
25 après; (4) libération d'un régulateur supplémentaire de pH pour établir une autre valeur de pH, et (5) libération des autres agents facultatifs, par exemple d'un adoucisseur cationique, d'un agent de blanchiment ou d'un agent d'enlèvement de saletés. On peut modifier ces stades successifs pour autant que chaque composant enrobé soit libéré dans des conditions de pH les plus favorables pour ses performances.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée:

EXEMPLE 1-

- 35 On prépare les compositions suivantes:

	<u>Composition</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Carbonate de sodium	25%	25%
Citrate de sodium	10%	10%
Sel sodique d'alkyl-benzène-sulfonate linéaire	25%	25%

		Composition (suite)	
		A	B
	Silicate de sodium	15%	15%
	Sulfate de sodium	20%	20%
5	Enzyme "DA-10" (Monsanto) enrobée (0,1% d'enzyme et 0,1% d'agent d'enrobage)	-	0,2 %
	"DA-10" (Monsanto)	0,1%	-
	Acide sulfamique enrobé (0,7%		
10	d'acide et 0,3% d'agent d'enrobage)	-	1%
	Complément (eau )	4,9%	3,8%

L'alkyl-benzène-sulfonate linéaire contient en moyenne 12 atomes de carbone dans la chaîne alkylique alors que le rapport  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  dans le silicate de sodium est de 2,0 . L'enzyme de  
 15 dénomination commerciale "Monsanto DA-10" est une enzyme protéoly-  
 tique dont les propriétés optimales de détachage sont réalisées  
 à pH de 7,0 à 8,5. L'enzyme et l'acide sulfamique dans la composi-  
 tion B sont enrobés chacun avec "Carbowax 4000", un polyéthylène-gly-  
 col normalement solide dont le poids moléculaire est d'environ  
 20 4000.

On soumet chaque composition à des essais pour en détermi-  
 ner les propriétés de détachage et, pour cela, on les utilise pour  
 laver des échantillons séparés d'un tissu en coton portant des  
 taches d'épinard, de réglisse, de foie de boeuf et de sauce. On  
 25 prépare des solutions de lavage contenant chacune de l'eau d'une  
 dureté de 119 mg/litre (qu'on exprime en carbonate de calcium) et  
 ayant une température de 52°C. On introduit dans les solutions de  
 lavage trois échantillons de coton portant chacune des taches  
 indiquées. Dans une solution de lavage, on introduit la composition  
 30 A à une concentration de 0,12 %. A une autre solution de lavage,  
 on ajoute la composition B de manière à établir également une con-  
 centration de 0,12%. Au départ le pH de chaque solution de lavage  
 contenant la composition détergente est de 10,0. Dans chaque cas,  
 le cycle de lavage dure 10 minutes. Au bout de 1 minute environ,  
 35 les enrobages qui entourent l'enzyme et l'acide sulfamique dans la  
 composition B sont éliminés par dispersion. Au moment où l'acide  
 sulfamique est libéré dans la solution de lavage, le pH atteint en-  
 viron 7,0. Après 10 minutes, on enlève les trois échantillons de  
 chaque solution et on détermine la qualité du lavage à l'aide d'un  
 40 appareil "Hunter" de mesure de la couleur et des différences de



couleurs et on établit une moyenne. On répète cette opération pour chaque série d'échantillons portant l'une des taches indiquées.

Les résultats des essais exprimés par les valeurs relatives de blancheur Hunter sont les suivants. Plus la valeur est élevée, plus le détachage est efficace.

	<u>Epinaud</u>	<u>Réglisse</u>	<u>Foie de boeuf</u>	<u>Sauce</u>
Composition A	4,48	4,46	9,23	3,83
Composition B	12,37	9,43	20,90	20,90
Différence notable				
10 minimale	3,20	1,64	2,51	2,02

Les résultats ci-dessus démontrent que la composition selon l'invention, c'est-à-dire la composition B, présente un comportement notablement meilleur en ce qui concerne le détachage que la composition A (technique antérieure).

Quand on répète ces mêmes essais, sauf qu'on remplace l'enzyme utilisée dans la composition B par une enzyme enrobée qui est la protéase alcaline, la protéase acide ou l'amylase et qu'on utilise un régulateur de pH enrobé en une quantité suffisante pour changer le pH de la solution de lavage à une valeur à laquelle chaque enzyme se comporte le plus efficacement, les résultats obtenus sont pratiquement identiques.

#### EXEMPLE 2-

Tripolyphosphate de sodium	35%
Alkylsulfate de sodium (12 atomes de carbone)	30%
25 Sulfate de sodium	20%
Alcalase enrobée avec un acide gras de suif	5%
Acide phosphorique enrobé avec un acide gras de suif	1%
Complément (eau)	9%

Environ 2 minutes après l'introduction de cette composition dans l'eau, l'acide phosphorique est libéré de sorte que le pH de la solution est d'environ 9,0. Immédiatement après, l'enzyme alcalase est libérée.

#### EXEMPLE 3-

Tripolyphosphate de sodium	40%
35 Sel sodique d'un alkyle en C <sub>12</sub> sulfaté et éthoxylé avec 5 moles d'oxyde d'éthylène	20%
Silicate de sodium (SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 2,0)	20%
Sulfate de sodium	10%
Protéase alcaline dont l'activité protéolytique optimale est à pH 10,5, enrobée avec un alcool gras de coprah.	0,001%

Hydroxyde de sodium enrobé avec un polyéthylène-  
glycol de poids moléculaire 6000  
Complément (eau)

0,5%  
4,449%

Quand on ajoute cette composition à l'eau, elle confère  
5 à cette eau un pH d'environ 10,0. Environ 1 minute plus tard, l'hydroxyde de sodium est libéré. Après cette libération, le pH de la solution est d'environ 10,5. Ainsi, quand l'enzyme est libérée  
simultanément avec la libération de l'hydroxyde de sodium, elle  
trouve une solution dont le pH correspond à son comportement optimal.  
10 mal.

Les propriétés de détachage des compositions décrites  
dans les exemples 2 et 3 sont très satisfaisantes.

#### EXEMPLE 4-

Un exemple d'un détergent du type pour trempage dans lequel  
le pH est réglé à une valeur d'environ 9,0 à peu près 1 heure après  
15 son addition à la solution de lavage et l'enzyme est libérée au  
même moment, est comme suit:

20	Tripolyphosphate de sodium	70%
	Perborate de sodium	25%
	Alcalase enrobée dans une huile minérale	1,5%
	Acide sulfamique enrobé dans une huile minérale	1,5%
	Complément (eau)	2%

Le nettoyage et le blanchiment de tissus souillés qui ont  
été trempés dans une solution contenant ladite composition sont  
excellents.

#### EXEMPLE 5-

On prépare une composition détergente qui contient les  
mêmes ingrédients que dans l'exemple 2. Cependant, l'alcalase et  
l'acide phosphorique constituent un seul élément composite portant  
un enrobage d'acide gras de suif. Deux minutes environ après l'ad-  
30 dition de cet élément dans la solution de lavage, l'enrobage est  
dissous et libère simultanément l'alcalase et l'acide. Ainsi, l'en-  
zyme est libérée au pH désiré, c'est-à-dire environ 9,0.

-REVENDICATIONS-

1. Composition détergente contenant des enzymes et capable d'établir successivement des pH différents dans une solution aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement

(a) un détergent choisi parmi les <sup>a</sup>détergents hydrosolubles anioniques, non-ioniques, amphot <sup>a</sup>., /caractère dipolaire et leurs mélanges,

(b) environ 0,001 à 10% d'une enzyme encapsulée dans une matière normalement solide et soluble ou dispersable dans l'eau, qui permet la libération de l'enzyme dans la solution aqueuse à un moment se situant entre 30 secondes et 4 heures après l'introduction de la composition détergente dans la solution, et

(c) un agent de réglage du pH en une proportion suffisante pour modifier le pH de la solution aqueuse à une valeur à laquelle l'efficacité de l'enzyme est optimale, ledit agent de réglage du pH étant encapsulé dans une matière normalement solide et soluble ou dispersable dans l'eau de manière que ledit agent soit libéré dans la solution tout de suite avant la libération de l'enzyme ou simultanément avec cette dernière.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'enzyme est libérée dans la solution aqueuse à un moment se situant entre 0,5 et 5 minutes après l'introduction de la composition détergente dans l'eau.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'enzyme est libérée dans la solution aqueuse à un moment se situant entre 30 minutes et 4 heures après l'introduction de la composition détergente dans l'eau.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'enzyme est encapsulée avec un polymère d'éthylène-glycol.

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'agent de réglage du pH est encapsulé avec un acide gras contenant 12 à 18 atomes de carbone.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'enzyme est une enzyme protéolytique et en ce que l'agent de réglage du pH est présent en une proportion suffisante pour changer le pH de 7 à 9.

7. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un adjuvant alcalin hydrosoluble, le rapport du détergent à l'adjuvant étant compris entre 10:1 et 1:10.

8. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'enzyme est une protéase acide et en ce que l'agent de réglage du pH est présent en une proportion suffisante pour changer le pH de 3,0 à 7,0.

- 5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un second agent de réglage de pH encapsulé avec une matière soluble ou dispersable dans l'eau en quantité suffisante pour changer le pH de 7 à 9 et un agent de blanchiment encapsulé avec une matière soluble ou dispersable dans l'eau  
10 de façon que l'agent de blanchiment soit libéré dans la solution en même temps ou immédiatement après la libération du second agent de réglage du pH.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'enzyme et l'agent de réglage du pH forment <sup>une</sup> unité composite.

- 15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'enzyme forme un noyau ayant successivement un enrobage soluble ou dispersable dans l'eau, un enrobage avec un agent de réglage du pH et un second enrobage soluble ou dispersable dans l'eau.

- 20 12. Composition détergente enzymatique, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement:

- (a) un adjuvant alcalin hydrosoluble, (b) un détergent choisi parmi les détergents anioniques, non-ioniques, amphotères et les détergents à caractère dipolaire et leurs mélanges avec un rapport  
25 du détergent à l'adjuvant compris entre 10:1 et 1:10, (c) 0,05 à 5% d'une enzyme protéolytique dont les performances optimales de détachage sont obtenues à un pH de 7 à 9, ladite enzyme étant encapsulée d'une quantité suffisante d'une matière soluble ou dispersable dans l'eau qui libère l'enzyme simultanément  
30 avec la libération de l'agent de réglage du pH (d) ou immédiatement après ladite libération, et (d) une quantité d'un agent de réglage du pH étant encapsulée par une matière soluble ou dispersable dans l'eau qui est suffisante pour régler le pH de la solution de lavage entre 7 et 9, ladite matière retardant la libération de l'agent  
35 de réglage du pH pendant une durée comprise entre 0,5 et 5 minutes après l'introduction initiale de la composition détergente dans la solution de lavage.

13. Procédé de lavage d'étoffes avec la composition détergente enzymatique selon la revendication 12, caractérisé en ce  
40 qu'il consiste (a) à ajouter la composition détergente enzymatique

définie dans la revendication 12 à l'eau; (b) à agir sur les étoffes pendant une durée pouvant atteindre 5 minutes avec le détergent et l'adjuvant à un pH de 9,5 à 10,5; (c) à libérer l'agent de réglage du pH après un laps de temps compris entre 0,5 et 5 minutes pour changer ainsi le pH de la solution de lavage de 7 à 9; et (d) à libérer l'enzyme protéolytique simultanément avec la libération de l'agent de réglage du pH ou immédiatement après.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**